



(19) **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 989 128 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
29.03.2000 Bulletin 2000/13

(51) Int Cl.7: **C07D 401/06, A61K 7/13,**
C07D 401/14, C07D 209/14,
C07D 209/42

(21) Numéro de dépôt: **99402147.5**

(22) Date de dépôt: **30.08.1999**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **21.09.1998 FR 9811751**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **Terranova, Eric**
92270 Bois Colombes (FR)
- **Lagrange, Alain**
77700 Coupvray (FR)
- **Fadili, Aziz**
77500 Chelles (FR)

(74) Mandataire: **Goulard, Sophie**
L'OREAL-DPI
6 rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cedex (FR)

(54) 4-Hydroxyindoles cationiques et leur utilisation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques

(57) L'invention a pour objet de nouveaux dérivés du 4-hydroxyindole comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternarisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des

chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de couleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.

Description

[0001] L'invention a pour objet de nouveaux dérivés du 4-hydroxyindole comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternarisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.

[0002] Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

[0003] On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que par exemple des coupleurs indoliques.

[0004] La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

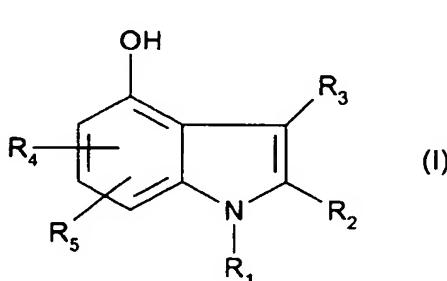
[0005] La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

[0006] Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

[0007] Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, qu'une nouvelle famille de dérivés du 4-hydroxyindole de formule (I) ci-après définie, comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternarisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, conviennent pour une utilisation comme coupleur pour la coloration d'oxydation, mais en outre qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une très large palette de nuances et présentant d'excellentes propriétés de résistance aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

[0008] Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

[0009] L'invention a donc pour premier objet des dérivés du 4-hydroxyindole de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

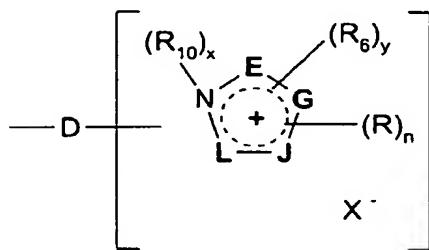
55 • R₁ représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C₁-C₄ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical alcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄ ; un radical hydroxylcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle en C₁-C₄, par un radical acétyle, par un radical monohydroxyalkyle en

5 $C_1\text{-}C_4$ ou par un radical polyhydroxyalkyle en $C_2\text{-}C_4$; un radical alkyle($C_1\text{-}C_4$)thioalkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical mono-
hydroxyalkyl($C_1\text{-}C_4$)thioalkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical polyhydroxyalkyl($C_2\text{-}C_4$)thioalkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical car-
boxyalkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical alcoxy($C_1\text{-}C_4$)carbonylalkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical acétylaminoalkyle en $C_1\text{-}C_4$;
un radical cyanoalkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical trifluoroalkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical halogénoalkyle en $C_1\text{-}C_4$; un
radical phosphoalkyle en $C_1\text{-}C_4$ ou un radical sulfoalkyle en $C_1\text{-}C_4$;

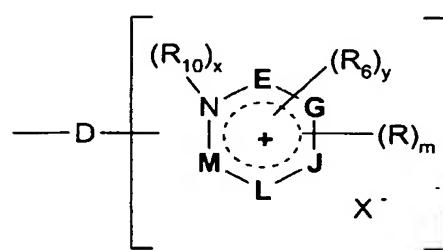
- R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z ; un groupement $-NH\text{-}Z$; un radical alkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical carboxyle ; un radical alcoxy($C_1\text{-}C_4$)carbonyle ou un radical formyle ;

10

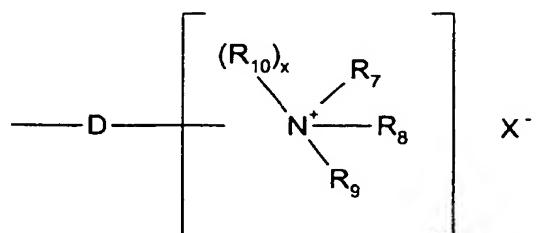
- R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z ; un groupement $-NH\text{-}Z$; un radical alkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical alcoxy en $C_1\text{-}C_4$; un radical acétylamoно ; un radical mono-
hydroxyalkyle en $C_1\text{-}C_5$; un radical polyhydroxyalkyle en $C_2\text{-}C_4$; un radical alcoxy($C_1\text{-}C_4$)alkyle en $C_1\text{-}C_4$; un
radical thiophène ; un radical furane ; un radical phényle ; un radical aralkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical phényle ou
15 aralkyle en $C_1\text{-}C_4$ substitué par un atome d'halogène, par un radical alkyle en $C_1\text{-}C_4$, par un radical trifluorométhyle,
par un radical alcoxy en $C_1\text{-}C_4$, par un radical amino ou par un radical amino mono- ou disubstitué par un radical
alkyle en $C_1\text{-}C_4$; un radical alkyl($C_1\text{-}C_4$)aminoalkyle en $C_1\text{-}C_4$ ou un radical dialkyl($C_1\text{-}C_4$)aminoalkyle en $C_1\text{-}C_4$;
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements
20 cationiques saturés de formule (IV) suivante :



(II)



(III)



(IV)

50 dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $C_1\text{-}C_6$, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E , G , J , L et M , identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;

- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- 5 • les radicaux R , identiques ou différents, représentent un groupement Z , un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 , un radical alcoxy en C_1 - C_6 , un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 , un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1 - C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1 - C_6 , un radical alkyl(C_1 - C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle ; un groupement NHR' ou $NR''R''$ dans lesquels R' et R'' , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 ;
- 10 • R_6 représente un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 , un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 , un radical alcoxy(C_1 - C_6)alkyle en C_1 - C_6 , un radical carbamylalkyle en C_1 - C_6 , un radical alkyl(C_1 - C_6)carboxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical benzyle, un groupement Z de formule (II), (III) ou (IV) telles que définies ci-dessus ;
- 15 • R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , un radical alcoxy(C_1 - C_6)alkyle en C_1 - C_6 , un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 , un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C_1 - C_6 , un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1 - C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle; deux des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, l'edit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 , un radical alcoxy en C_1 - C_6 , un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 , un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1 - C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1 - C_6 , un radical alkyl(C_1 - C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle ;
- 20 • l'un des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peut également représenter un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- 25 • R_{10} représente un radical alkyle en C_1 - C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1 - C_6 , un radical aminoalkyle en C_1 - C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle; un radical carboxyalkyle en C_1 - C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1 - C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1 - C_6 ; un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1 - C_6 ; un radical alkyl(C_1 - C_6)carboxyalkyle en C_1 - C_6 ; un radical alkyl(C_1 - C_6)sulfinylalkyle en C_1 - C_6 ; un radical alkyl(C_1 - C_6)sulfonylalkyle en C_1 - C_6 ; un radical alkyl(C_1 - C_6)cétoalkyle en C_1 - C_6 ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamylalkyle en C_1 - C_6 ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)sulfonamidoalkyle en C_1 - C_6 ;
- 30 • x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
- 35 • x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
- 40 • x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
- 45 • x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
- 50 • x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
- 55 • x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

1) lorsque les sommets E , G , J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_6 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E , G , J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_6 est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :

- lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E , G , J ou L ,
- y ne peut prendre la valeur 1 que :

1) lorsque les sommets E , G , J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_6 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E , G , J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_6 est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_6 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

5 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_7 à R_9 ,
- lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_7 à R_9 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

10 • X^- représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

15 étant entendu que :

- le nombre de groupements cationiques Z de formule (II), (III) ou (IV) est au moins égal à 1.

20 [0010] Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, et de la transpiration.

[0011] Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

[0012] Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

[0013] Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

[0014] Parmi les composés de formule (1) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le méthosulfate de 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthylpyridinium ;
- le méthosulfate de 4-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium ;
- 35 - le diméthosulfate de 3-[3-(4-hydroxy-5-(1-méthylpyridinium)-4-ylméthyl-indol-1-yl)-propyl]-1-méthyl-imidazol-1-iium ;
- le méthosulfate de 4-(4-hydroxy-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium ;
- le diméthosulfate de 3-[3-(4-hydroxy-5-(1-méthylpyridinium)-5-ylméthyl-indol-1-yl)-propyl]-1-méthyl-imidazol-1-iium ;
- 40 - le diméthosulfate de 3-[4-hydroxy-5-(1-méthylpyridinium)-3-ylméthyl-indol-1-ylméthyl]-1-méthyl pyridinium ;
- le méthosulfate de 3-[3-(5-benzyl-4-hydroxy-indol-1-yl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
- le méthosulfate de [2-(4-hydroxy-1H-indol-3-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
- le méthosulfate de [2-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-3-yl)-éthyl]-triméthylammonium ;
- 45 - le méthosulfate de (4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-3-ylméthyl)-triméthylammonium ;
- le méthosulfate de (4-hydroxy-1H-indol-3-ylméthyl)-triméthyl-ammonium ;
- le méthosulfate de {3-[(4-hydroxy-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl}-triméthylammonium ;
- le méthosulfate de {3-[(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl}-triméthyl-ammonium ;
- le méthosulfate de {3-[(4-hydroxy-5-méthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl}-triméthyl-ammonium ;
- 50 - le méthosulfate de {3-[(4-hydroxy-1,5-diméthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl}-triméthyl-ammonium ;
- le méthosulfate de 3-[3-[(4-hydroxy-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
- le méthosulfate de 3-[3-k4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
- le méthosulfate de 3-[3-[(4-hydroxy-5-méthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
- 55 - le méthosulfate de 3-[3-[(4-hydroxy-1,5-diméthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
- le monochlorure de {3-[(4-hydroxy-1H-indol-6-carbonyl)-amino]-propyl}-triméthyl-ammonium ;
- le monochlorure de {3-[(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-6-carbonyl)-amino]-propyl}-triméthyl-ammonium ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0015] Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que par exemple selon le procédé de préparation décrit dans la demande de brevet FR-A-2 736 640, suivi par une étape classique de quaternisation terminale.

5 [0016] Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formule (I) conformes à l'invention, à titre de coupleur, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0017] L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

10 [0018] Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

15 [0019] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la composition tinctoriale renferme en outre une ou plusieurs bases d'oxydation qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

20 [0020] Parmi les paraphénylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylénediamine, la 2- β -acétylaminooéthoxy paraphénylénediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 [0021] Parmi les paraphénylénediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-hydroxyéthoxy paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2- β -acétylaminooéthoxy paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

35 [0022] Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

40 [0023] Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

45 [0024] Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0025] Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

50 [0026] Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

55 [0027] Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétrra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la

2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N 7-tétraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

[0028] Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0029] Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

[0030] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénolènediamines, les métaminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0031] Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl) amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy benzène, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0032] Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

[0033] D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

[0034] Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

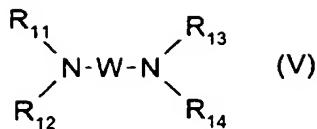
[0035] Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

[0036] Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres céramiques.

[0037] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0038] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

5



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆; R₁₁, R₁₂, R₁₃ et R₁₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

[0039] Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

[0040] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

[0041] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0042] La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

[0043] L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

[0044] Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

[0045] Selon une forme de mise en oeuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

[0046] L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases et les oxydo-réductases à 2 électrons. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

[0047] Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

[0048] La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

[0049] La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

[0050] Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

[0051] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES DE PREPARATION

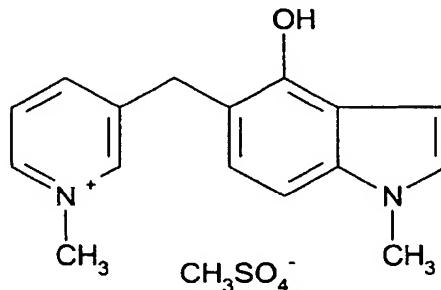
5 **EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du méthosulfate de 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium**

[0052]

10

15

20



a) Préparation du 1-méthyl-5-pyridin-3-ylméthyl-1H-indol-4-ol

25 [0053] Dans un réacteur de 1 litre, muni d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 500 cc de méthyl-2-propanol-2, 75 g de 3-carboxaldéhyde pyridine et 100 g de 1-méthyl-1,5,6,7-tétrahydro-indol-4-one. Au bout de 10 minutes d'agitation, on a additionné en 15 minutes 157 g de tertiobutylate de potassium par petites portions. Après addition, on a maintenu la température à 75° C pendant 1 heure.

30 [0054] On a laissé revenir à température ambiante puis neutralisé (pH=6) avec de l'acide chlorhydrique à 20 %. On a versé sur 2 kg de glace-eau. Le précipité obtenu a été filtré, essoré et lavé à l'éther diisopropylique et à l'éther de pétrole. Il a été séché sur potasse sous vide à 30° C.

[0055] On a obtenu 120 g de 1-méthyl-5-pyridin-3-ylméthyl-1H-indol-4-ol avec un rendement de 74%

35

b) Préparation du méthosulfate de 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium

40

[0056] Dans un réacteur de 1 litre, muni d'une agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 95 g de 1-méthyl-5-pyridin-3-ylméthyl-1H-indol-4-ol dans 500 cc d'acétate d'éthyle et 53 g de diméthylsulfate. On a porté au reflux pendant 2 heures. On a laissé revenir à température ambiante et filtré le précipité. Le précipité a ensuite été lavé à l'acétate d'éthyle et à l'éther de pétrole, puis séché sur potasse sous vide à 30° C.

45 [0057] On a obtenu 140 g de méthosulfate de 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium avec un rendement de 96 %. Ce produit a ensuite été recristallisé dans le méthanol (2,5 cc/g) ; (rendement = 80 %). L'analyse élémentaire calculée pour $C_{16}H_{17}N_2O.CH_3O_4S$ (PM = 364,42 g) était :

| % | C | H | N | O | S |
|---------|-------|------|------|-------|------|
| Calculé | 56.03 | 5.53 | 7.69 | 21.95 | 8.80 |
| Trouvé | 56.68 | 5.54 | 7.63 | 21.96 | 8.83 |

45

EXEMPLES D'APPLICATION

50

EXEMPLES 1 à 4 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

[0057] On a préparé les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes (teneurs en grammes) :

55

| EXEMPLE | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Méthosulfate de 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium (couleur de formule (I)) | 1,093 | 1,093 | 1,093 | 1,093 |

(suite)

| EXEMPLE | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Para-aminophénol (base d'oxydation) | 0,327 | - | - | - |
| 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylenediamine, 2HCl (base d'oxydation) | - | 0,798 | - | - |
| 3-méthyl 4-amino phénol (base d'oxydation) | - | - | 0,369 | - |
| Paraphénylenediamine (base d'oxydation) | - | - | - | 0,327 |
| Support de teinture commun n°1 | (*) | (*) | (*) | (*) |
| Eau déminéralisée q.s.p. | 100 g | 100 g | 100 g | 100 g |

(*) Support de teinture commun n°1 :

- Alcool éthylique à 96° 18 g

- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% 0,68 g

- Sel pentasodique de l'acide diéthylénetriaminopentacétique 1,1 g

- Ammoniaque à 20% 10,0 g

[0058] Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

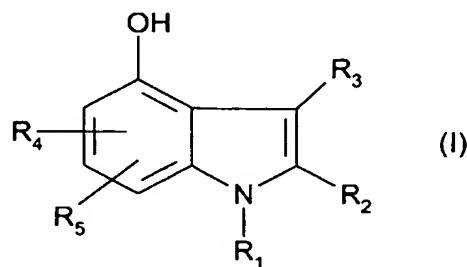
[0059] Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

[0060] Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

| EXEMPLE | pH de teinture | Nuance obtenue |
|---------|----------------|----------------|
| 1 | 10 ± 0,2 | Rouge irisé |
| 2 | 10 ± 0,2 | Bleu |
| 3 | 10 ± 0,2 | Irisé rouge |
| 4 | 10 ± 0,2 | Bleu violacé |

Revendications

35 1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



50 dans laquelle :

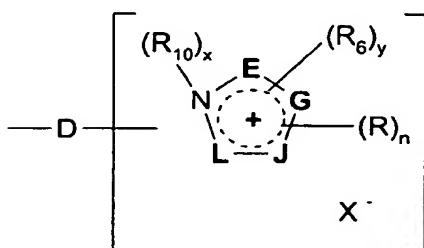
55 • R₁ représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C₁-C₄ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical alcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄ ; un radical hydroxylalcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle en C₁-C₄, par un radical acétyle, par un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou par un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical alkyle(C₁-C₄)thioalkyle en C₁-C₄, un radical monohydroxyalkyl(C₁-C₄)thioalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyl(C₂-C₄)thioalkyle en C₁-C₄ ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical alcoxy(C₁-C₄)carbonylalkyle en C₁-C₄.

un radical acétylaminoalkyle en C_1 - C_4 ; un radical cyanoalkyle en C_1 - C_4 ; un radical trifluoroalkyle en C_1 - C_4 ; un radical halogénoalkyle en C_1 - C_4 ; un radical phosphoalkyle en C_1 - C_4 ou un radical sulfoalkyle en C_1 - C_4 ;

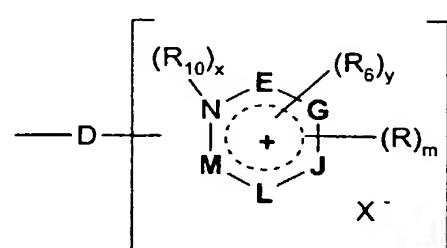
5 R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z ; un groupement -NH-Z ; un radical alkyle en C_1 - C_4 ; un radical carboxyle ; un radical alcoxy(C_1 - C_4)carbonyle ou un radical formyle ;

10 R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z ; un groupement -NH-Z ; un radical alkyle en C_1 - C_4 ; un radical alcoxy en C_1 - C_4 ; un radical acétylamino ; un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_5 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 ; un radical alcoxy(C_1 - C_4)alkyle en C_1 - C_4 ; un radical thiophène ; un radical furane ; un radical phényle ; un radical aralkyle en C_1 - C_4 ; un radical phényle ou aralkyle en C_1 - C_4 substitué par un atome d'halogène, par un radical alkyle en C_1 - C_4 , par un radical trifluorométhyle, par un radical alcoxy en C_1 - C_4 , par un radical amino ou par un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyle en C_1 - C_4 ; un radical alkyl(C_1 - C_4)aminoalkyle en C_1 - C_4 ou un radical dialkyl (C_1 - C_4)aminoalkyle en C_1 - C_4 ;

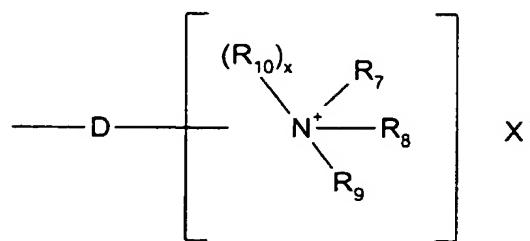
15 Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



(II)



(III)



(IV)

45 dans lesquelles :

• D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1 - C_6 , et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;

50 • les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;

• n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;

55 • m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;

• les radicaux R, identiques ou différents, représentent un groupement Z, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 , un radical alcoxy en C_1 - C_6 , un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 , un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un

radical alkylcarbonyle en C_1 - C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1 - C_6 , un radical alkyl(C_1 - C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle ; un groupement NHR^* ou NR^*R'' dans lesquels R^* et R'' , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 ;

- R_6 représente un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 , un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 , un radical alcoxy (C_1 - C_6)alkyle en C_1 - C_6 , un radical carbamylalkyle C_1 - C_6 , un radical alkyl(C_1 - C_6)carboxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical benzyle, un groupement Z de formule (II), (III) ou (IV) telles que définies ci-dessus ;
- R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , un radical alcoxy(C_1 - C_6)alkyle en C_1 - C_6 , un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 , un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C_1 - C_6 , un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1 - C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl (C_1 - C_6)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle; deux des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 , un radical alcoxy en C_1 - C_6 , un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 , un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1 - C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1 - C_6 , un radical alkyl(C_1 - C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl (C_1 - C_6)sulfonyle;
- l'un des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peut également représenter un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- R_{10} représente un radical alkyle en C_1 - C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1 - C_6 , un radical aminoalkyle en C_1 - C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle; un radical carboxyalkyle en C_1 - C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1 - C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1 - C_6 ; un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1 - C_6 ; un radical alkyl(C_1 - C_6)carboxyalkyle en C_1 - C_6 ; un radical alkyl(C_1 - C_6)sulfinylalkyle en C_1 - C_6 ; un radical alkyl(C_1 - C_6)carbamylalkyle en C_1 - C_6 ; un radical N-alkyl (C_1 - C_6)carbamylalkyle en C_1 - C_6 ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)sulfonamidoalkyle en C_1 - C_6 ;
- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_6 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
 - 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_6 est fixé ;
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_6 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :
 - lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_7 à R_9 ,
 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_7 à R_9 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X^- représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu que :

5 - le nombre de groupements cationiques Z de formule (II) ou (III) ou (IV) est au moins égal à 1.

10 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

15 3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

20 4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des radicaux R_7 , R_8 et R_9 forment un cycle pyrroldinique, un cycle pipéridinique, un cycle pipérazinique ou un cycle morpholinoïque, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1 - C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1 - C_6 , un radical alcoxy en C_1 - C_6 , un radical trialkyl(C_1 - C_6)silanealkyle en C_1 - C_6 , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarboxyle en C_1 - C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1 - C_6 , un radical alkyl(C_1 - C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1 - C_6)carboxyle, carbamyle ou alkyl(C_1 - C_6)sulfonyle.

25 5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X^- est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1 - C_6)sulfate.

6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

30 - le méthosulfate de 3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium ;
 - le méthosulfate de 4-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium ;
 - le diméthosulfate de 3-[3-(4-hydroxy-5-(1-méthylpyridinium)-4-ylméthyl-indol-1-yl)-propyl]-1-méthyl-imidazol-1-iium ;
 - le méthosulfate de 4-(4-hydroxy-1-(2-hydroxyéthyl)-1H-indol-5-ylméthyl)-1-méthyl-pyridinium ;
 - le diméthosulfate de 3-[3-(4-hydroxy-5-(1-méthylpyridinium)-5-ylméthyl-indol-1-yl)-propyl]-1-méthyl-imidazol-1-iium ;
 - le diméthosulfate de 3-[4-hydroxy-5-(1-méthylpyridinium)-3-ylméthyl-indol-1-ylméthyl]-1-méthyl pyridinium ;
 - le méthosulfate de 3-[3-(5-benzyl-4-hydroxy-indol-1-yl)-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
 - le méthosulfate de [2-(4-hydroxy-1H-indol-3-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
 - le méthosulfate de [2-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-3-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
 - le méthosulfate de (4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-3-ylméthyl)-triméthyl-ammonium ;
 - le méthosulfate de (4-hydroxy-1H-indol-3-ylméthyl)-triméthyl-ammonium ;
 - le méthosulfate de [3-(4-hydroxy-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-triméthyl-ammonium ;
 - le méthosulfate de [3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-triméthyl-ammonium ;
 - le méthosulfate de [3-(4-hydroxy-5-méthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-triméthyl-ammonium ;
 - le méthosulfate de [3-(4-hydroxy-1,5-diméthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-triméthyl-ammonium ;
 - le méthosulfate de 3-[3-(4-hydroxy-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
 - le méthosulfate de 3-[3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
 - le méthosulfate de 3-[3-(4-hydroxy-5-méthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
 - le méthosulfate de 3-[3-(4-hydroxy-1,5-diméthyl-1H-indol-2-carbonyl)-amino]-propyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-iium ;
 - le monochlorure de [3-(4-hydroxy-1H-indol-6-carbonyl)-amino]-propyl]-triméthyl-ammonium ;
 - le monochlorure de [3-(4-hydroxy-1-méthyl-1H-indol-6-carbonyl)-amino]-propyl]-triméthyl-ammonium ;

55 et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les

tartrates, les lactates et les acétates.

8. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
9. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation choisies parmi les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les paraphénylénediamines sont choisies parmi la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylénediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipro-
20 pyl paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylénediamine, la 2-fluoro paraphénylénediamine, la 2-isopropyl paraphénylénediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la N-phényl paraphénylénediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylénediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylénediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
14. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylénediamines sont choisies parmi le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
15. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
16. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
17. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 19, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

5 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

15 23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

20 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 23, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

25 25. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 24, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

30 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases et les oxydo-réductases à 2 électrons.

35 27. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 24 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 2147

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | | | | | | | |
|---|---|---|--|----------------------|-----------------------------------|-------------|---------|------------------|---------------|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7) | | | | | | |
| A | EP 0 446 131 A (L'OREAL) 11 septembre 1991 (1991-09-11) * revendications * ---- | 1,8,12 | C07D401/06 A61K7/13 C07D401/14 C07D209/14 C07D209/42 | | | | | | |
| D,A | FR 2 736 640 A (L'OREAL SA) 17 janvier 1997 (1997-01-17) * revendications * ---- | 1,8,12 | | | | | | | |
| A | EP 0 428 441 A (L'OREAL) 22 mai 1991 (1991-05-22) * revendications * ---- | 1,8,12 | | | | | | | |
| A | EP 0 850 638 A (L'OREAL) 1 juillet 1998 (1998-07-01) * revendications * ----- | 1,8 | | | | | | | |
| DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) | | | | | | | | | |
| C07D A61K | | | | | | | | | |
| <p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Lieu de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>20 décembre 1999</td> <td>Van Bijlen, H</td> </tr> </table> | | | | Lieu de la recherche | Date d'achèvement de la recherche | Examinateur | LA HAYE | 20 décembre 1999 | Van Bijlen, H |
| Lieu de la recherche | Date d'achèvement de la recherche | Examinateur | | | | | | | |
| LA HAYE | 20 décembre 1999 | Van Bijlen, H | | | | | | | |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | | | | | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : matière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | | | | | | | |

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 99 40 2147

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-12-1999

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|--|
| EP 446131 A 11-09-1991 | | FR 2659229 A AT 105175 T CA 2037815 A DE 69101863 D DE 69101863 T ES 2052339 T JP 5255053 A | 13-09-1991 15-05-1994 09-09-1991 09-06-1994 25-08-1994 01-07-1994 05-10-1993 |
| FR 2736640 A 17-01-1997 | | AT 163640 T BR 9609329 A CA 2222312 A DE 69600176 D DE 69600176 T EP 0754681 A ES 2117474 T WO 9703049 A HU 9900359 A JP 10512282 T PL 324332 A US 5704948 A US 5869692 A | 15-03-1998 25-05-1999 30-01-1997 09-04-1998 10-06-1998 22-01-1997 01-08-1998 30-01-1997 28-05-1999 24-11-1998 25-05-1998 06-01-1998 09-02-1999 |
| EP 428441 A 22-05-1991 | | FR 2654335 A AT 110257 T AU 646821 B AU 6589290 A CA 2029660 A CN 1051668 A DE 69011815 D ES 2058853 T JP 3206025 A US 5609649 A | 17-05-1991 15-09-1994 10-03-1994 16-05-1991 11-05-1991 29-05-1991 29-09-1994 01-11-1994 09-09-1991 11-03-1997 |
| EP 850638 A 01-07-1998 | | FR 2757388 A AT 183917 T AU 693751 A BR 9706323 A CA 2222852 A CZ 9704076 A DE 69700467 D DE 69700467 T HU 9702527 A JP 2974645 B JP 10182379 A PL 323986 A | 26-06-1998 15-09-1999 02-07-1998 04-05-1999 23-06-1998 15-07-1998 07-10-1999 16-12-1999 28-01-1999 10-11-1999 07-07-1998 06-07-1998 |

EPO FORM P0450

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets. No.12/82